

PCT/CZ2004/000056
08.09.2004

ČESKÁ REPUBLIKA

REC'D 27 OCT 2004	
WIPO	PCT

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

potvrzuje, že
Prof. RNDr. JIRSÁK Oldřich, CSc. , Liberec 20, CZ

podal(i) dne 8.9.2003

příhlášku vynálezu značky spisu PV 2003-2421

a že připojené přílohy se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.



V Praze dne 10. 2004

Eva Schneiderová

Za předsedu: Ing. Eva Schneiderová



BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi nabitou elektrodou a protielektrodou.

10 Dále se vynálezu týká zařízení k provádění tohoto způsobu obsahujícího nabitou elektrodu a protielektrodu s rozdílným potenciálem mezi nimiž se vytváří elektrické pole.

Dosavadní stav techniky

15 Polymerní vlákna s průměry v rozmezí 10 až 1000 nanometrů představují nový typ materiálů s extrémními hodnotami některých vlastností. Typickými oblastmi použití vrstev polymerních vláken jsou filtrace plynů a kapalin, bariérové materiály pro zachycení submikronových částic, bakterií a chemikálií, kde se dosahuje velmi vysokých filtračních účinků. Nanovlákná se používají jako bateriové separátory, výztuže kompozitů a jako nosiče léčiv a tkáňových

20 implantátů v lékařství. Velký měrný povrch vrstvy nanovláken, který je snadno přístupný pro plynná a kapalná média dává předpoklady pro jejich zvláštní sorpční vlastnosti i pro jejich využití jako nosičů různých aktivních látek, například katalyzátorů. Extrémně malé póry ve vrstvách z nanovláken jsou předpokladem extrémních tepelně izolačních vlastností.

25 Nanovlákná se připravují ze široké škály polymerů, polymerních směsí a ze směsí polymerů s nízkomolekulárními aditivy procesy formování polymerních roztoků. Na rozdíl od principiálně podobných procesů formování polymerních tavenin se při zpracování roztoků dosahuje menších průměrů vláken díky nižším viskozitám roztoků. K formování roztoků se využívá mechanických sil proudícího

30 plynného média nebo coulombovských sil v elektrostatickém poli. Elektrostatické zvlákňování přitom vede k vláknům s menšími průměry, protože jednotlivá tvořící

se vlákna jsou vlivem distribuce shodných nábojů v jejich objemu štěpena na několik fibril.

Dosud známé způsoby a zařízení k přípravě nanovláken formováním polymerních roztoků proudem vzduchu jsou popsány například v US 6 382 526 a US 6 520 425. Polymerní roztoky jsou dávkovány do zvlákňovací trysky s průřezem ve tvaru mezikruží. Roztoky jsou pak formovány mechanickým účinkem proudu vzduchu přiváděného dovnitř mezikruží, případně i dalším prstencovým profilem vně tohoto mezikruží na vlákna o průměrech 200 až 3000 nanometrů.

Formování polymerních roztoků účinkem elektrostatického pole o průměrné intenzitě 50.000 až 500.000 V/m je popsáno v patentových přihláškách WO 0127365, WO 0250346, US 2002/0175449 A1 a US 2002/084178 A1. Podle těchto řešení je roztok polymeru přiváděn do válcových zvlákňovacích trysek s vnitřním průměrem 0,5 až 1,5 mm. Tyto trysky jsou připojeny na zdroj stejnosměrného elektrického napětí. Vytékající roztok je elektrostatickou silou přitahován k protielektrodě, která je obvykle uzemněna a současně je touto silou formován do jemných fibril, které jsou následně štěpeny do svazku fibril odpovídajícího menšího průměru. Zvlákňování se provádí z jedné trysky nebo ze skupiny statických nebo pohybujících se trysek s cílem zvýšení výkonu zařízení, rovnoměrného pokrytí protielektrody nebo podkladového plošného materiálu pohybujícího se po povrchu protielektrody nebo v blízkosti jejího povrchu.

Nevýhodou všech výše uvedených způsobů a zařízení k přípravě nanovláken je velmi malé množství zpracovaného polymerního materiálu v čase. V případě formování nanovláken mechanickými silami závisí průměr vytvořených nanovláken mimo jiné na poměru hmot vzduchu a roztoku polymeru protékajících zvlákňovací tryskou. Při formování coulombovskou silou v elektrostatickém poli se musí u ústí zvlákňovací trysky vytvořit tak zvaný Taylorův kužel, jehož existence je podmínkou vzniku vláken a je podmíněna poměrně úzkým rozmezím poměru rychlosti výtoku roztoku polymeru ze zvlákňovací trysky k intenzitě elektrického pole. Maximální nastavitelná intenzita elektrického pole je omezena elektrickou pevností vzduchu a nad touto hranicí dochází k výbojům mezi elektrodami. V důsledku výše uvedených okolností a dosažitelných koncentrací zvlákňovacích roztoků polymerů lze zpracovat asi 0,1 až 1 gram polymeru za hodinu na jedné

zvlákňovací trysce, což z pohledu průmyslového využití činí výrobu nanovláken velmi problematickou.

Cílem vynálezu je vytvořit způsob a zařízení, které by bylo průmyslově využitelné a dosahovalo vysokého zvlákňovacího výkonu.

5

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu je dosaženo způsobem výroby nanovláken podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že polymerní roztok se do elektrického pole pro zvlákňování přivádí povrchem otáčející se nabité elektrody, přičemž se na části obvodu nabité elektrody, která je přivrácena k protielektrodě, vytvoří zvlákňovací plocha. Roztok polymeru je za příznivých okolností schopen vytvářet v elektrickém poli Taylorovy kužely nejen při výtoku ze zvlákňovací trysky, ale i na povrchu své hladiny, zvláště výhodně pak v tenké vrstvě na povrchu rotujícího tělesa zčásti se vnořujícího do nádoby s tímto roztokem. Zmíněnými příznivými okolnostmi jsou přitom vhodná viskozita roztoku daná molekulovou hmotností polymeru, jeho koncentrací a teplotou, vhodné povrchové napětí dané typem polymeru a přítomností povrchově aktivní látky a vhodná hodnota elektrické vodivosti roztoku, dosažitelná přítomností nízkomolekulárního elektrolytu. Velikost zvlákňovací plochy je přitom úměrná rozměrům a tvaru nabité elektrody a protielektrody. Množství vznikajících nanovláken je tedy úměrné velikosti a tvaru zvlákňovací plochy.

Podle nároku 2 je výhodné, když nanovlákná vytvářená z polymerního roztoku na zvlákňovací ploše nabité elektrody působením elektrického pole se elektrickým polem unášejí k protielektrodě a před ní se ukládají na prostředek pro ukládání nanovláken a vytvářejí na něm vrstvu. Tímto způsobem lze vytvářet vrstvy nanovláken s vysokou kvalitou a rovnoměrností vrstvy o v podstatě libovolných šířkách odpovídajících šířce zařízení.

Dalšího zdokonalení se dosáhne podle nároku 3. Působení proudu vzduchu podporuje spolu s elektrickým polem unášení vláken od nabité elektrody.

Přitom je výhodné, unášejí-li se nanovlákná směrem k protielektrodě a ukládají se na prostředku pro ukládání nanovláken propustném pro vzduch před protielektrodou a vytvářejí na něm vrstvu.

5 Proud vzduchu směřující k protielektrodě se vytváří odsáváním vzduchu podle nároku 5. Jednoduchým způsobem se tak podporuje unášení vláken k protielektrodě a zvyšuje se tak produktivita.

10 Podle nároku 6 se nanovlákná v prostoru mezi nabitou elektrodou a protielektrodou vychylují ze směru k protielektrodě proudem vzduchu, a tímto proudem vzduchu se přivádějí k prostředku pro ukládání nanovláken propustnému pro vzduch, který je situován mimo elektrické pole působící zvlákňování polymerního roztoku.

15 Proud vzduchu pro vychylování nanovláken ze směru od nabitě elektrody k protielektrodě se podle nároku 7 s výhodou vytváří odsáváním vzduchu z prostoru mezi elektrodami do prostoru za prostředkem pro ukládání nanovláken propustným pro vzduch.

20 Pro zvýšení produktivity zařízení je výhodné, když se podle nároku 8 do prostoru, jímž se unášejí nanovlákná, přivádí pomocný sušící vzduch, jímž se urychluje odpařování rozpouštědla polymeru z nanovláken vytvořených elektrostatickým zvlákňováním a pohybujících se prostorem mezi elektrodami.

Přitom je pro zvýšení sušícího účinku, tj. urychlení odpařování rozpouštědla polymeru výhodné, když se alespoň část pomocného sušícího vzduchu odvádí z prostoru před nosným prostředkem propustným pro vzduch aniž tímto nosným prostředkem proniká.

25 Také způsob podle nároku 10 slouží ke zvýšení produktivity zařízení, neboť ohřívání přiváděného pomocného sušícího vzduchu poskytuje možnost odvedení většího množství par rozpouštědla vznikajících při sušení nanovláken.

30 Zařízení podle nároku 11 popisuje základní znaky zařízení k provádění výše uvedených způsobů a jeho podstata spočívá v tom, že nabitá elektroda je uložena otočně a částí svého obvodu zasahuje do polymerního roztoku, přičemž proti volné části obvodu nabitě elektrody je umístěna protielektroda. Takto

uspořádané zařízení je schopné dodávat dostatečné množství polymerního roztoku do elektrického pole.

V provedení podle nároku 12 obklopuje protielektroda část volné části obvodu nabité elektrody po celé její délce, čímž se vytvoří v celém tomto prostoru mezi elektrodami elektrické pole o stejné intenzitě.

Mezi oběma elektrodami je situován prostředek pro ukládání nanovláken, na jehož povrchu se nanovlákná ukládají do vrstvy.

Výhodné je uspořádání zařízení podle nároků 14 a 15, u něhož je prostředek pro ukládání nanovláken propustný pro vzduch a je vytvořen proud vzduchu procházející tímto prostředkem.

U alternativního provedení podle nároku 16 je mimo prostor mezi elektrodami umístěn prostředek pro ukládání nanovláken propustný pro vzduch a za ním je vytvářen podtlak vytvářející proud vzduchu unášející nanovlákná z prostoru mezi elektrodami k prostředku pro ukládání nanovláken, jímž alespoň část vzduchu prochází U předcházejících provedení zařízení je výhodné vytvořit prostředek pro ukládání nanovláken podle některého z nároků 17 až 21.

Pro zvýšení odpařování rozpouštědla z nanovláken je do zařízení přiváděn pomocný sušící vzduch podle některého z nároků 22 až 24.

Výhodná provedení nabité elektrody jsou popsána v nárocích 25 až 27 a mají za cíl dosažení co nejlepších zvláknovacích účinků zařízení, v němž budou použita.

Pro všechna provedení zařízení je výhodné užití vodného polymerního roztoku, neboť se zjednodušuje celková konstrukce zařízení a odpadají nároky na odvod zdraví škodlivých nebo nebezpečných plynů z rozpouštědla polymeru.

Přehled obrázků na výkrese

Příklady provedení zařízení podle vynálezu jsou schematicky znázorněny na přiložených výkresech, kde značí obr. 1 řez zařízením s protielektrodou obklopující část obvodu nabité elektrody, obr. 2 řez provedením zařízení s prostředkem pro ukládání nanovláken mimo prostor mezi elektrodami, obr. 3 řez

zařízením, u něhož je prostředek pro ukládání nanovláken tvořen plošným nosným materiálem uloženým mezi elektrodami ve vedení tvořeném napínacími členy, obr. 4 provedení obdobné jako obr. 1 s pevnou elektrodou tvořenou podélnými tyčemi a vedením plošného nosného materiálu nanovláken uspořádaným mezi těmito tyčemi, obr. 5 a až e pohled na různá provedení povrchu válce tvořícího nabitou elektrodu zepředu a z boku.

Příklady provedení vynálezu

Zařízení k výrobě nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi nabitou elektrodou a protielektrodou obsahuje zásobník 1 alespoň z části naplněný polymerním roztokem 2, v němž je částí svého obvodu ponořen otočně uložený válec 3, který je známým neznázorněným způsobem připojen ke zdroji stejnosměrného napětí a tvoří nabitou elektrodu 30. Proti volné části obvodu nabité elektrody 30 je situována protielektroda 40 s rozdílným potenciálem, která je obvykle spojena se zemí (uzemněna), jak je znázorněno na obr. 1, nebo je známým neznázorněným způsobem připojena ke zdroji stejnosměrného napětí o rozdílné polaritě.

Ve znázorněných provedeních je válec 3 ponořen v polymerním roztoku 2 dolní částí svého obvodu. Toto uspořádání však lze změnit podle neznázorněného příkladu provedení, u něhož je polymerním roztokem plněna uzavřená nádoba, z níž je na povrch nabité elektrody přiváděn polymerní roztok nebo válec tvořící nabitou elektrodu je v takové uzavřené nádobě uložen, přičemž polymerním roztokem je smáčena například horní část obvodu válce, který z nádoby vynáší na svém obvodě potřebné množství polymerního roztoku.

V příkladu provedení znázorněném na obr. 1 je protielektroda 40 vytvořena z perforovaného vodivého materiálu, například plechu, vytvarovaného do válcové plochy, která tvoří vstupní část podtlakové komory 5, která je připojena ke zdroji 6 podtlaku. Část povrchu protielektrody 40 přivrácená k nabité elektrodě 40 slouží jako vedení 41 plošného nosného materiálu 72 nanovláken propustného pro vzduch, který je tvořen například podkladovou textilií a je uložen na odvíjecím zařízení 81 uspořádaném na jedné straně podtlakové komory 5 a na navíjecím

zařízení 82, které je uspořádáno na druhé straně podtlakové komory 5. V tomto znázorněném provedení tvoří plošný nosný materiál 72 nanovláken sám o sobě prostředek 7 pro ukládání nanovláken propustný pro vzduch.

5 Zásobník 1 polymerního roztoku 2 je otevřený a je opatřen alespoň jedním přívodem 11 polymerního roztoku 2 a alespoň jedním vývodem 12 polymerního roztoku 2. Zmíněný přívod 11 a vývod 12 polymerního roztoku 2 slouží k zajišťování cirkulace polymerního roztoku 2 a k udržování konstantní výšky jeho hladiny v zásobníku 1.

10 Prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40 je přiřazen přívod 90 pomocného sušicího vzduchu 9, který může být podle potřeby známým způsobem ohříván, například ohřívacím zařízením 91 uspořádaným v přívodu 90 pomocného sušicího vzduchu 9. Pomocný sušicí vzduch 9 je z prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40 buď zcela nebo zčásti odsáván do podtlakové komory 5 nebo z něho vystupuje na druhé straně než je přiváděn.

15 Otáčením nabité elektrody 30, část jejíhož obvodu zasahuje do polymerního roztoku 2, je polymerní roztok 2 vynášen obvodem nabité elektrody 30 ze zásobníku 1 do prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40, v němž je vytvořeno elektrické pole. Zde se na povrchu nabité elektrody 30 vytvářejí z polymerního roztoku 2 Taylorovy kužele, které mají vysokou stabilitu a
20 jsou místy primární tvorby nanovláken 20. Vytvořená nanovlákná 20 jsou účinky elektrického pole u násena k protielektrodě 40 a v důsledku toho se ukládají na povrchu podkladové textilie tvořící plošný nosný materiál 72 nanovláken do vrstvy, jejíž tloušťka se reguluje pomocí rychlosti odvíjecího zařízení 81 a navíjecího zařízení 82.

25 Unášení nanovláken 20 od nabité elektrody 30 k protielektrodě 40 je podporováno prouděním vzduchu nasávaného z vnějšího prostoru do podtlakové komory 5 a procházejícího kolem zásobníku 1 polymerního roztoku 2 a nabité elektrody 30 a prostupujícího podkladovou textilií tvořící plošný nosný materiál 72 nanovláken a protielektrodou 40.

30 U provedení podle obr. 4 je protielektroda 40 vytvořena jiným vhodným způsobem, například tyčemi 400 rovnoběžnými s otočným válcem 3 tvořícím nabitou elektrodu 30. Mezi tyčemi 400 tvořícími protielektrodu 40 jsou

uspořádány pomocné tyče 410 tvořící vedení 41 pro plošný nosný materiál 72 nanovláken, který tvoří prostředek 7 pro ukládání nanovláken. Přitom mohou být některé nebo všechny pomocné tyče 410 otočné pro snížení odporu při vedení nosného materiálu 72 nanovláken. Vedení pro plošný nosný materiál 72 nanovláken může být u tohoto provedení tvořeno také tyčemi 400 tvořícími protielektrodu 40. V popsaném zařízení se nanovlákná 20 vytvářejí ve velkém množství, takže limitujícím faktorem výkonu zvlákňovacího zařízení je rychlost odpařování rozpouštědla polymeru z vytvořených nanovláken 20 a rychlost odvádění odpařeného rozpouštědla, které by jinak v krátkém časovém intervalu vytvořilo v prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40 stav nasycené páry, nedovolující další odpařování rozpouštědla. Proto je zařízení opatřeno přívodem 90 pomocného sušícího vzduchu 9, který zajišťuje odvádění par rozpouštědla zejména z prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40. Pro zvýšení účinku může být tento pomocný sušící vzduch 9 ohříván.

Další příkladné provedení zařízení podle vynálezu je znázorněno na obr. 2, u něhož je stejně jako u provedení podle obr. 1 nabitá elektroda 30 otočná a částí svého obvodu je uložena v polymerním roztoku 2, který je v zásobníku 1 a jehož cirkulace a výše hladiny v zásobníku 1 je udržována prouděním polymerního roztoku 2 přívodem 11 a vývodem 12. Proti volné části obvodu otočné nabitě elektrody 30 je uspořádána protielektroda 40 tvořená soustavou drátů nebo tyčí připojených k zemi (uzemněných) nebo známým neznázorněným způsobem připojených ke zdroji stejnosměrného napětí opačné polaroty než nabitá elektroda 30. Mimo prostor mezi elektrodami 30, 40, v němž je vytvořeno elektrické pole a v němž elektrostatickým zvlákňováním vznikají nanovlákná 20 z polymerního roztoku 2, je umístěn pro vzduch prostupný dopravník 71 nanovláken, který vytváří prostředek 7 pro ukládání nanovláken, za nímž je uspořádána podtlaková komora 5, připojená ke zdroji 6 podtlaku.

Nanovlákná 20 směřující v důsledku působení elektrického pole od nabitě elektrody 30 k protielektrodě 40 jsou působením proudu vzduchu nasávaného do podtlakové komory 5 vychylována a unášena na pro vzduch prostupný dopravník 71, na němž se ukládají do vrstvy, která je pohybem dopravníku 71 unášena mimo zařízení a následně vhodným neznázorněným způsobem zpracovávána, upravována nebo ukládána. S cílem zvýšení množství vzduchu

v prostoru mezi elektrodami 30, 40 je zařízení opatřeno přívodem 91 pomocného sušícího vzduchu 9, který vstupuje do skříně zařízení ve směru k dopravníku 71 prostupnému pro vzduch, čímž dále podporuje vychylování nanovláken 20 ze směru k protielektrodě 40 do směru k dopravníku 71 prostupnému pro vzduch.

- 5 Také u tohoto provedení jsou možné různé modifikace v provedení a tvaru protielektrod. Také je možné vložit před dopravník 71 prostupný pro vzduch podkladovou textilií nebo jiný plošný nosný materiál 72 a vrstvu nanovláken 20 ukládat na tento plošný nosný materiál 72.

- 10 Na obr. 3 je znázorněno provedení zařízení obsahující otočnou nabitou elektrodu 30 ponořenou dolní částí svého obvodu do polymerního roztoku 2. proti volné části obvodu nabité elektrody 30 je situována protielektroda 40 tvořená soustavou tyčí rovnoběžných s osou otáčení nabité elektrody 30 a prostorem mezi elektrodami 30, 40 je veden plošný nosný materiál 72 nanovláken pomocí vedení 41 tvořeného napínacími členy 42.

- 15 Nabitá elektroda 30 je tvořena tělesem schopným rotace, například válcem, čtyřbokým nebo vícebokým hranolem apod., přičemž je výhodné, je-li osou rotace osa souměrnosti použitého tělesa. Válec 3 je na obvodu opatřen výstupky 31 a/nebo drážkami 32. Příklady vhodných tvarů povrchu válce vhodného pro nabitou elektrodu jsou znázorněny na obr. 5 a až e, přičemž tyto tvary nevymezují
20 všechna možná provedení, ale slouží pouze jako příklad. Dosud popsaná provedení mají vytvořeno mezi elektrodami trvalé elektrické pole. Zařízení je však možné opatřit prostředky pro vytváření přerušovaného elektrického pole pokud to bude pro vytváření nebo ukládání vrstvy nanovláken 20 potřebné.

Konkrétní příklady provedení jsou popsány níže.

25 **Příklad 1**

- Zásobník 1 polymerního roztoku 2 zařízení podle obr. 1 je plněn dvanáctiprocentním vodným roztokem polyvinylalkoholu se stupněm hydrolýzy 88 procent o molekulové hmotnosti $M_w=85000$ obsahujícím 5 molárních procent kyseliny citronové jako síťovadla vztaženo na strukturní jednotky polymeru.
30 Viskozita roztoku je 230 mPa.s při 20°C, jeho měrná elektrická vodivost 31 mS/cm a povrchové napětí 38 mN/m. Polymerní roztok 2 přitéká do zásobníku 1 přívodem 11 a odtéká vývodem 12, přičemž výška hladiny polymerního roztoku 2

v zásobníku 1 je udržována polohou vývodu 12. Nabitá elektroda 30 je tvořena válcem 3 o průměru 30 mm v provedení podle obr. 5c a otáčí se ve směru hodinových ručiček rychlostí 2,5 otáčky za minutu. Válec 3 je připojen ke zdroji stejnosměrného napětí +40 kV. Zařízení je vytvořeno podle obr. 1 a je jím vedena podkladová textilie tvořící plošný nosný materiál 72 nanovláken. Vlivem podtlaku v podtlakové komoře 6 za protielektrodou 40 propustnou pro vzduch přiléhá plošný materiál k protielektrodě 40, která tak tvoří jeho vedení. Povrchem rotujícího válce 3 je vynášen polymerní roztok 2 ze zásobníku 1 a vlivem elektrického pole mezi elektrodami 30, 40 vytváří Taylorovy kužely a nanovlákná 2 o průměrech 50 až 200 nanometrů. Nanovlákná 20 jsou unášena k protielektrodě 40 a jsou ukládána na probíhající podkladovou textilií, kde vytvářejí vrstvu, jejíž tloušťka se reguluje rychlostí pohybu podkladové textilie. Do prostoru mezi elektrodami se přivádí pomocný sušící vzduch 9 o teplotě 50 °C. Vrstva z nanovláken je vytvářena v množství 1,5 g/min při délce rotujícího válce 3 jeden metr.

Příklad 2

Zásobník 1 polymerního roztoku 2 zařízení podle obr. 2 je plněn desetiprocentním vodným roztokem polyvinylalkoholu se stupněm hydrolyzy 98 procent o molekulové hmotnosti $M_w=120000$ obsahujícím 5 molárních procent kyseliny citronové jako síťovadla vztaženo na strukturní jednotky polymeru. Viskozita roztoku je 260 mPa.s při 20 °C, jeho měrná elektrická vodivost byla upravena přidavkem malého množství vodného roztoku NaCl na 25 mS/cm a povrchové napětí upraveno přidavkem 0,25 procent neionogenní povrchově aktivní látky na 36 mN/m. Polymerní roztok 2 přitéká do zásobníku 1 přívodem 11 a odtéká vývodem 12, jehož poloha určuje výšku hladiny polymerního roztoku 2 v zásobníku 1. Válec 3 tvořící nabitou elektrodu má průměr 50 mm a má hladký povrch, znázorněný na obr. 5a. Válec 3 je připojen ke zdroji stejnosměrného napětí +40 kV drátová protielektroda 40 ke zdroji stejnosměrného napětí -5 kV. V prostoru mezi nabitou elektrodou 30 a protielektrodou 40 jsou vytvářena nanovlákná 20 o průměru 50 až 200 nanometrů, která jsou vzduchem nasávaným z prostoru mezi elektrodami 30, 40 do podtlakové komory 5 a pomocným sušícím vzduchem 9 unášena k povrchu dopravníku 71 prostupného pro vzduch, kde se

ukládají do vláknenné vrstvy v množství 1,8 g/min při délce rotujícího válce jeden metr.

Průmyslová využitelnost

- 5 Způsob a zařízení podle vynálezu jsou využitelné pro přípravu vrstev z nanovláken o průměrech 50 až 200 nanometrů. Tyto vrstvy lze využít k filtraci, jako bateriové separátory, k tvorbě speciálních kompozitů, pro konstrukci čidel s mimořádně nízkou časovou konstantou, k výrobě ochranných oděvů, v medicíně a dalších oblastech.

Patentové nároky

1. Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi nabitou elektrodou a protielektrodou, **vyznačující se tím, že** polymerní roztok (2) se do elektrického pole pro zvlákňování přivádí povrchem otáčející se nabité elektrody (30), přičemž se na části obvodu nabité elektrody (30), která je přivrácena k protielektrodě (40), vytvoří zvlákňovací plocha (31), čímž se dosáhne vysokého zvlákňovacího výkonu.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** nanovlákná (8) vytvářená působením elektrického pole z vodivého polymerního roztoku (2) na zvlákňovací ploše (31) nabité elektrody (30) se elektrickým polem unášejí k protielektrodě (40) a před ní se ukládají na prostředek (7) pro ukládání nanovláken a vytvářejí na něm vrstvu.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** na nanovlákná (8) se v prostoru mezi nabitou elektrodou (30) a protielektrodou (40) působí proudem vzduchu, čímž se podporuje unášení nanovláken (8) od nabité elektrody (30).
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** nanovlákná (8) se proudem vzduchu unášejí směrem k protielektrodě (40), před níž se ukládají na prostředku (7) pro ukládání nanovláken propustném pro vzduch a vytvářejí na něm vrstvu.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím, že** proud vzduchu se vytváří odsáváním vzduchu z prostoru mezi elektrodami (30, 40) do prostoru za protielektrodou (40).
6. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** nanovlákná se proudem vzduchu vychylují ze směru k protielektrodě (40) a přivádějí se k prostředku (7) pro ukládání nanovláken propustnému pro vzduch, na jehož povrch se ukládají do vrstvy v prostoru mimo elektrické pole mezi elektrodami (30, 40), v němž byla vytvořena.

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** proud vzduchu se vytváří odsáváním vzduchu z prostoru mezi elektrodami (30, 40) do prostoru za pro vzduch propustným prostředkem (7) pro ukládání nanovláken.

5 8. Způsob podle libovolného z nároku 4, 5, 6 nebo 7, **vyznačující se tím, že** do prostoru, jímž se unášejí nanovlákná, se přivádí pomocný sušící vzduch (9).

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím, že** alespoň část pomocného sušícího vzduchu (9) se odvádí z prostoru před prostředkem (7) pro ukládání nanovláken propustným pro vzduch aniž tímto prostředkem (7) proniká.

10 10. Způsob podle libovolného z nároků 3 až 9, **vyznačující se tím, že** alespoň pomocný sušící vzduch (9) se před vstupem do prostoru, jímž jsou unášena nanovlákná (8), ohřívá.

15 11. Zařízení k provádění způsobu podle nároků 1 až 10, obsahující nabitou elektrodu a protielektrodu s rozdílným potenciálem mezi nimiž se vytváří elektrické pole, **vyznačující se tím, že** nabitá elektroda (30) je uložena otočně a částí svého obvodu zasahuje do polymerního roztoku (2), přičemž proti volné části obvodu nabité elektrody (30) je umístěna protielektroda (40).

12. Zařízení podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** protielektroda (40) obklopuje část volné části obvodu nabité elektrody (30) po celé její délce.

20 13. Zařízení podle nároku 11 nebo 12 **vyznačující se tím, že**, mezi oběma elektrodami (30, 40) je situován prostředek (7) pro ukládání nanovláken.

14. Zařízení podle nároku 13, **vyznačující se tím, že** prostředek (7) pro ukládání nanovláken je propustný pro vzduch, přičemž prostor za tímto prostředkem (7) je spojen se zdrojem (6) podtlaku sloužícím k vytváření proudu vzduchu směřujícího z prostoru mezi elektrodami (30, 40) k tomuto prostředku (7).

25 15. Zařízení podle nároku 14, **vyznačující se tím, že** se zdrojem (6) podtlaku je spojen prostor za protielektrodou (40), která je propustná pro vzduch.

30 16. Zařízení podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** mimo prostor mezi elektrodami (30, 40) je umístěn prostředek (7) pro ukládání nanovláken propustný pro vzduch, přičemž prostor za tímto prostředkem (7) je spojen se zdrojem (6) podtlaku sloužícího pro vytváření proudu vzduchu směřujícího k tomuto prostředku (7).

17. Zařízení podle libovolného z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím, že** prostředek (7) pro ukládání nanovláken je tvořen dopravníkem (71) propustným pro vzduch.

5 18. Zařízení podle libovolného z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím, že** prostředek (7) pro ukládání nanovláken je tvořen plošným nosným materiálem (72) nanovláken.

19. Zařízení podle nároku 18, **vyznačující se tím, že** plošný nosný materiál (72) je uložen na vedení (41).

10 20. Zařízení podle nároku 12 a 19, **vyznačující se tím, že** vedení (41) je tvořeno protielektrodou (40).

21. Zařízení podle nároku 19, **vyznačující se tím, že** vedení (41) je tvořeno napínacími členy (42) plošného nosného materiálu (72) nanovláken.

15 22. Zařízení podle libovolného z nároků 14 až 21, **vyznačující se tím, že** do prostoru mezi elektrodami (30, 40) je vyústěn přívod (90) pomocného sušícího vzduchu (9) je doplněn pomocným proudem sušícího vzduchu.

23. Zařízení podle nároku 22, **vyznačující se tím, že** v přívodu (90) pomocného sušícího vzduchu (9) je umístěno ohřívací zařízení (91) vzduchu.

20 24. Zařízení podle nároku 22 nebo 23, **vyznačující se tím, že** alespoň část vzduchu je z prostoru před prostředkem (7) pro ukládání nanovláken odváděna aniž tímto prostředkem (7) proniká.

25. Zařízení podle libovolného z nároků 11 až 24, **vyznačující se tím, že** nabitá elektroda (30) je tvořena tělesem souměrným podle osy souměrnosti, která je zároveň osou jeho rotace.

25 26. Zařízení podle nároku 25, **vyznačující se tím, že** nabitá elektroda (30) je tvořena válcem (3).

27. Zařízení podle nároku 26, **vyznačující se tím, že** válec (3) je na obvodu opatřen výstupky (31) a/nebo drážkami (32).

28. Zařízení podle libovolného z nároků 11 až 27, **vyznačující se tím, že** polymerní roztok (2) je tvořen vodným roztokem.

Anotace PV

Název vynálezu: Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu

5

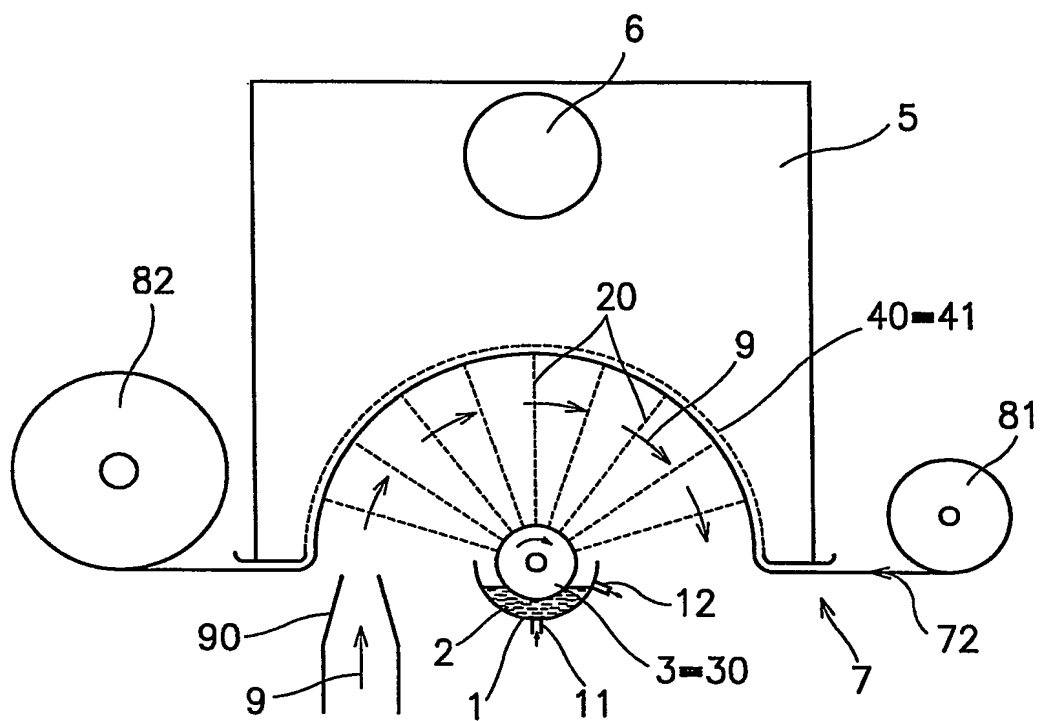
10

15

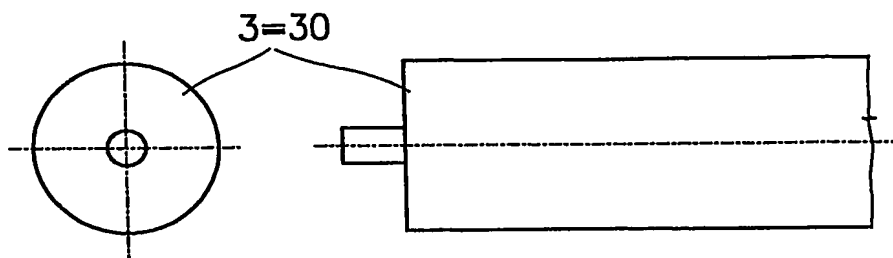
Vynález se týká způsobu výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi nabitou elektrodou a protielektrodou. Polymerní roztok (2) se do elektrického pole pro zvlákňování přivádí povrchem otáčející se nabité elektrody (30), přičemž se na části obvodu nabité elektrody (30), která je přivrácena k protielektrodě (40), vytvoří zvlákňovací plocha, čímž se dosáhne vysokého zvlákňovacího výkonu. Dále se vynález týká zařízení k provádění tohoto způsobu, u něhož je nabitá elektroda (30) uložena otočně a (dolní) částí svého obvodu zasahuje do polymerního roztoku (2), přičemž proti volné části obvodu nabité elektrody (30) je umístěna protielektróda (40).

Seznam vztahových značek

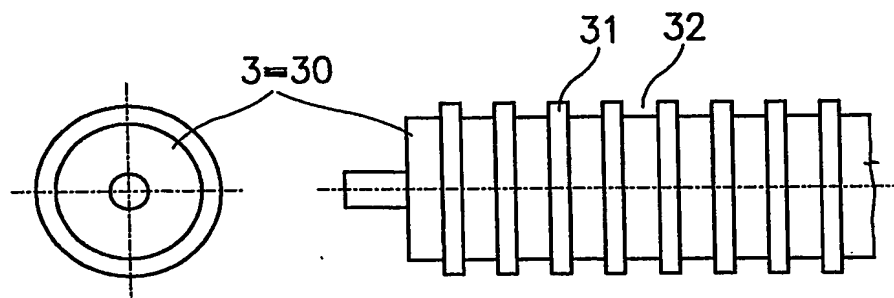
- | | | |
|----|-----|------------------------------------|
| | 1 | zásobník polymerního roztoku |
| | 11 | přívod polymerního roztoku |
| | 12 | vývod polymerního roztoku |
| 5 | 2 | polymerní roztok |
| | 20 | nanovlákn |
| | 3 | válec |
| | 31 | výstupky |
| | 32 | vybrání |
| 10 | 30 | nabitá elektroda |
| | 40 | protielektroda |
| | 400 | tyče protielektrody |
| | 41 | vedení |
| | 410 | pomocné tyče |
| 15 | 42 | napínací členy |
| | 5 | podtlaková komora |
| | 6 | zdroj podtlaku |
| | 7 | prostředek pro ukládání nanovláken |
| | 71 | dopravník |
| 20 | 72 | plošný nosný materiál nanovláken |
| | 81 | odvíjecí zařízení |
| | 82 | navíjecí zařízení |
| | 9 | pomocný sušicí vzduch |
| | 90 | přívod pomocného sušicího vzduchu |



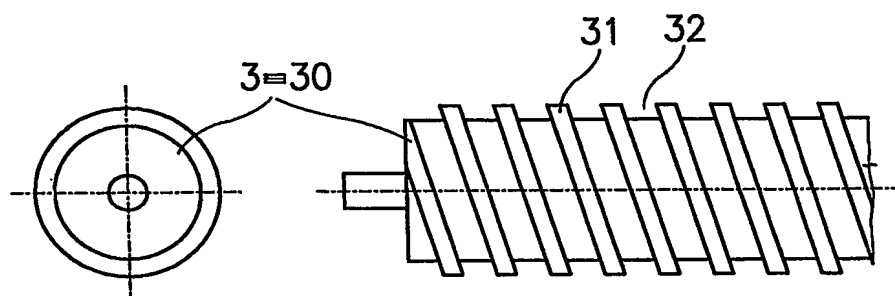
Обр. 1



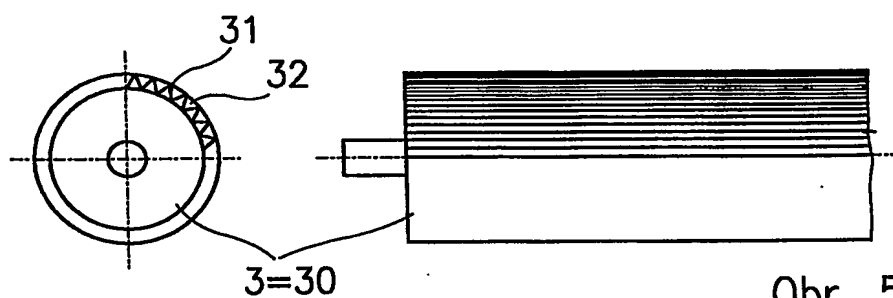
Obr. 5a



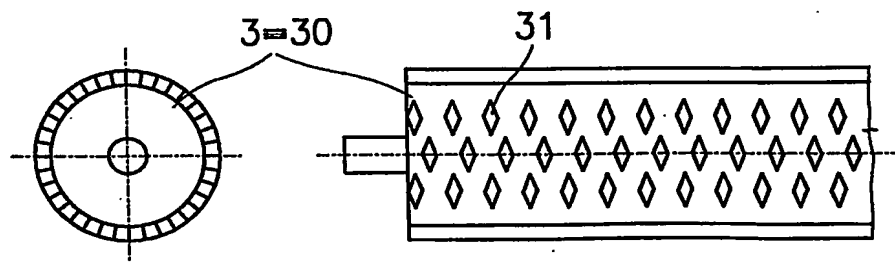
Obr. 5b



Obr. 5c



Obr. 5d



Obr. 5e

PCT/CZ2004/000056
08.09.2004

CZECH REPUBLIC

INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

verifies, that

Prof.RNDr.JIRSÁK Oldřich, CSc.,Liberec 20, CZ

filed on 8.9..2003

an application of invention file Number PV 2003-2421

and that attached enclosures are in full conformity
with the original enclosures of this application being filed.

signature

On behalf of the President: Ing.Eva Schneiderová

Seal print:

INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

Praha 04 October 2004

A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method

5 Technical field

The invention relates to a method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning in an electric field created by a potential difference between a charged electrode and a counter electrode.

Further the invention relates to a device for carrying out the method
10 consisting of a charged electrode and a counter electrode of a different potential, where in between them an electric field is created.

Background art

Polymer fibres with diameters between 10 nm to 1.000 nm represent a
15 new grade of materials with some properties of extreme values. Such a typical field of use of polymer fibres layers is a filtration of gases and liquids, barrier materials for entrapment of submicron particles, bacteria and chemicals, where there is a very high filtering efficiency reached. Nanofibres are used as battery separators, composite reinforcement and as
20 pharmaceutical carriers and tissue implants carriers in medicine. A high specific surface of nanofibres easily accessible to gaseous and liquid media predetermines for their special sorptive properties and for their use as carriers of different active ingredients, e.g. catalysators. Extremely small pores in layers of nanofibres are a condition for extreme thermal insulating
25 properties.

Nanofibres are made of a broad range of polymers, polymer blends and from blends of polymers with low molecular additives by processes of polymer solutions forming. Unlike in on principle similar processes of polymer melts forming is in solutions processing reached smaller diameters of fibres
30 due to lower solutions viscosities. For solutions forming is used mechanical forces of flowing gaseous medium or coulombic forces in electrostatic field.

Electrostatic spinning leads to fibres of lower diameters because single forming fibres are owing to distribution of equivalent charge in their volume split in a number of filaments.

Up to the day known methods and devices for production of nanofibres by polymer solutions forming by an air stream are described for example in US 6.382.526 and US 6.520.425. Polymer solutions are injected into a spinning jet of an annular section. The solutions are then formed by a mechanical action of an air stream delivered inside of the annulus, or as the case may be outside of this annulus, to produce fibres of diameters of 200 nm to 3.000 nm.

Forming of polymer solutions using electrostatic field of mean intensity 50.000 V/m to 500.000 V/m is described in patent applications WO 0.127.365, WO 0.250.346, US 2002/0.175.449 A1 and US 2002/084.178 A1. According to these solutions is the polymer solution distributed into cylindrical spinning jets with inside diameter 0,5 mm to 1,5 mm. These jets are connected to a source of DC voltage. The effluent solvent is by the electrostatic force attracted to the counter electrode, which is usually grounded and at the same time it is by this force formed into fine filaments, which are consequently split in a filament bundle of corresponding smaller diameter. Spinning is performed from one jet or an array of static or moving jets with aim to increase the capacity of the device, even coverage of counter electrode or plane supporting material moving on a surface of counter electrode or in the vicinity of its surface.

The drawback of all above mentioned methods and devices for nanofibres production is a very small amount of processed polymer material in time. In the case of nanofibres forming by mechanical forces the diameter of produced nanofibres depends among others on a ratio of air mass and polymer solution flowing through the spinning jet. While forming by coulombic force in electrostatic field, there must be formed so called Taylor cone at the throat of the spinning jet, whose existence is a requirement for fibres formation and it is conditioned by a relatively narrow range of ratio of discharge velocity of the polymer solvent from the spinning jet to the intensity

of electrostatic field. The maximum adjustable intensity of electrostatic field is limited by dielectric strength of air and above this limit discharges between electrodes happen. In consequence of above mentioned circumstances and attainable concentrations of spinning polymer solutions it is possible to process approximately 0,1 g to 1 g of polymer in an hour in one spinning jet, which from the industrial point of view makes the production of nanofibres very problematic.

The aim of the invention is to create a method and a device industrially applicable and able to reach a high spinning capacity.

Principle of the invention

The aim of the invention has been reached by a method of nanofibres production according to the invention, whose principle consists in that the polymer solution is for spinning delivered into the electrostatic field by a surface of a rotating charged electrode, while on a part of the circumference of the charged electrode near to a counter electrode is a spinning surface created. The polymer solution is in favourable conditions able to create in electric field Taylor cones not only while discharge from a spinning jet but also on the surface of its level, in particular advantageously in a thin layer on a surface of a rotating body partly immersed in a container with this solution. By the mentioned favourable conditions is meant appropriate viscosity of the solution given by the molecular weight of the polymer, his concentration and temperature, appropriate surface tension given by the type of polymer and a presence of surface active ingredient and appropriate value of electric conductivity of the solution available by the presence of low molecular electrolyte. The dimension of the spinning surface is adequate to the dimensions and the shape of the charged electrode and the counter electrode. The number of forming nanofibres is adequate to the dimensions and the shape of the spinning surface.

According to Claim 2 it is advantageous that the nanofibres produced from the polymer solution on the spinning surface of the charged electrode by the action of electrostatic field are by the electric field drift to the counter

electrode and they are laid down before it onto a means for nanofibres storage and form a layer on it. This method enables to produce layers of nanofibres with a high quality and uniformity of the layer, basically in arbitrary widths corresponding to the width of the device.

- 5 The next improvement is reached according to Claim 3. The action of air stream together with electric field promotes drift of the fibres out of the charged electrode.

 However, it is advantageous if the nanofibres are drift away towards counter electrode and are stored on a means for nanofibres storage pervious
10 to air in front of the counter electrode and form a layer on it.

 Air stream directing to the counter electrode is created by sucking the air according to Claim 5. Using this simple method the drift of fibre towards the counter electrode is promoted and the productivity is increased.

 According to Claim 6 the nanofibres are in the space between the
15 charged electrode and the counter electrode by the air stream deflected from their course towards the counter electrode and they are led to the means for nanofibres storage pervious to air, which is situated outside of the electrical field causing spinning of the polymer solution.

 The air stream for deflecting the nanofibres from their course from the
20 charged electrode towards the counter electrode is according to Claim 7 advantageously produced by sucking of the air from the space between the electrodes into the space behind the means for nanofibres storage pervious to air.

 For increased productivity of the device it is advantageous if,
25 according to Claim 8, into the space where the nanofibres are drift away is an auxiliary drying air supplied, by which the evaporation of the polymer solvent from nanofibres is accelerated, where the nanofibres are produced by electrostatic spinning and moving in the space between the electrodes.

 While to increase drying efficiency, that is acceleration of evaporation
30 of the polymer solvent, it is advantageous, when at least a part of auxiliary

drying air is drawn out of the space in front of the supporting device pervious to air, without passing through this device.

Also the method according to Claim 10 serves to increase the productivity of the device because heating up the delivered auxiliary drying
5 air enables the possibility to draw away a bigger amount of solvent vapours created while drying the nanofibres.

Device according to Claim 12 describes the basic characters of the device for carrying out above described methods and whole point is that the charged electrode is pivoted and by a part of its circumference it is immersed
10 in the polymer solution, while against the free part of the circumference of the charged electrode, there is the counter electrode positioned. Such arranged device is able to deliver sufficient amount of the polymer solvent into the electric field.

In the embodiment according to Claim 12 the counter electrode
15 surrounds the free parts of the circumference of the charged electrode along its entire length, while in the entire space between the electrodes an electric field of the same intensity is created.

Between both electrodes, there is the means for nanofibres storage situated, on which surface the nanofibres are laid down in layers.

20 There is an advantageous embodiment of the device according to Claims 14 and 15, where the means for nanofibres storage is pervious to air and there is an air stream passing through this device produced.

In alternative embodiment according to Claim 16 there is outside of the space between the electrodes positioned a means for nanofibres storage
25 pervious to air and behind it there is a vacuum produced forming an air stream drifting the nanofibres away of the space between the electrodes towards the means for nanofibres storage through which passes at least a part of the air. In foregoing embodiments of the device it is advantageous to form a means for nanofibres storage according to any of Claims 17 to 21.

For increased evaporation of the solvent from nanofibres, there is into the device an auxiliary drying air supplied according to any of Claims 22 to 24.

Advantageous embodiments of the charged electrode are described in Claims 25 to 27 and the aim is to reach the best possible spinning efficiency of the device, in which they are going to be used.

Description of the drawing

Examples of a device embodiment according to the invention are schematically shown in the enclosed drawings where Fig. 1 is a cross section of a device with a counter electrode surrounding a part of the circumference of a charged electrode, Fig. 2 is a cross section of an embodiment of the device with a means for nanofibres storage outside of the space between the electrodes, Fig. 3 is a cross section of the device, where the means for nanofibres storage is formed by a plane supporting material positioned between the electrodes in the conveyance composed of stretching elements, Fig. 4 is an embodiment similar as Fig. 1 with a fixed electrode composed of longitudinal rods and the conveyance of plane supporting material of nanofibres arranged between these rods, Fig. 5a to 5e is a view at various embodiments of the surface of a cylinder presenting charged electrode from the front and from the side.

Specific description

A device for nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning in an electric field created by a potential difference between a charged electrode and a counter electrode consisting of a container 1 at least partly filled with a polymer solution 2 in which is by a part of its circumference immersed pivoted cylinder 3, which is by a well-known not represented method connected to a source of DC voltage and which forms a charged electrode 30. Against a free part of the circumference of the charged electrode 30 is a counter electrode 40 with a different potential

situated, which is usually connected to earth (grounded), as described in Fig. 1, or it is by a well-known not represented method connected to a source of DC voltage of a different polarity.

In the not represented embodiments is the cylinder 3 immersed in the polymer solution 2 by the bottom part of its circumference. Such arrangement can be changed according to the not represented example, where with polymer solution is filled a closed container, from which is on surface of the charged electrode distributed the polymer solution or the cylinder presenting the charged electrode is in such closed container positioned, while the polymer solution is wetting for example the top part of the circumference of the cylinder, which draws on its circumference appropriate amount of the polymer solution from the container.

In the example of embodiment shown in Fig. 1 is the counter electrode 40 made of a perforated conducting material, e.g. sheet metal, shaped in a cylindrical surface, which forms the front end of a vacuum chamber 5, which is connected to a vacuum source 6. A part of the surface of the counter electrode 40 near the charged electrode 30 serves as a conveyance 41 for plane supporting material 72 of the nanofibres pervious to air, which is for example made of a backing fabric and which is positioned on an unreeling device 81 arranged on one side of the vacuum chamber 5 and on the reeling device 82, which is arranged on the other side of the vacuum chamber 5. In this represented embodiment the plane supporting material 72 of the nanofibres forms in itself a means 7 for nanofibres storage pervious to air.

The polymer solution 2 container 1 is open and fitted with at least one polymer solution 2 inlet 11 and at least one polymer solution 2 outlet 12. The mentioned polymer solution inlet 11 and outlet 12 serves to provide circulation of the polymer solution 2 and to maintain the constant height of its level in the container 1.

To the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40 is an auxiliary drying air 9 supply 90 assigned, which can be according to the well-known manner heated up as needed, for example using a heating device 91 arranged in the auxiliary drying air 9 supply 90. The

auxiliary drying air 9 is from the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40 either completely or partly sucked into the vacuum chamber 5 or it comes out on the other side than it is supplied.

By rotating the charged electrode 30, where its part of its circumference is immersed in the polymer solution 2, is the polymer solution 2 drawn by the circumference of the charged electrode 30 from the container 1 into the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40, where an electric field is formed. Here on the surface of the charged electrode 30 are from the polymer solution 2 formed Taylor cones of a high stability and they present places of primary formation of the nanofibres 20. The formed nanofibres 20 are by the effects of electric field drift away to the counter electrode 40 and consequently they are deposited on the surface of the backing fabric presenting plane supporting material 72 of the nanofibres into a layer, which thickness is controlled using the velocity of the unreeling device 81 and the reeling device 82.

The drift of the nanofibres 20 away of the charged electrode 30 to the counter electrode 40 is promoted by streaming of air sucked from the outer space into the vacuum chamber 5 and passing along the polymer solution 2 container 1 and the charged electrode 30 and passing through the backing fabric presenting plane supporting material 72 of the nanofibres and the counter electrode 40.

In the embodiment shown in Fig. 4 is the counter electrode 40 manufactured using another appropriate method, for example from rods 400 parallel to the pivoted cylinder 3 presenting the charged electrode 30. Between the rods 400 forming the counter electrode 40 there are arranged auxiliary rods 410 forming conveyance 41 for plane supporting material 72 of the nanofibres that forms the means 7 for nanofibres storage. Nevertheless, some or all of the auxiliary rods 410 can be rotatable to lower friction drag while conveying the supporting material 72 of the nanofibres. The conveyance for the supporting material 72 of the nanofibres can be in this embodiment composed also of rods 400 forming counter electrode 40. In the described device the nanofibres 20 are produced in a high number so the limiting factor

of the spinning device capacity is the evaporation rate of the polymer solvent from produced nanofibres 20 and the rate of drawing off of the evaporated solvent, which would in a short period create a saturated vapour state not permitting another solvent evaporation in the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40. The device is therefore fitted with the auxiliary drying air 9 supply 90, which provides drawing off of the solvent vapours especially from the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40. To increase the effect this auxiliary drying air 9 can be heated up.

The next example according to the invention is described in Fig. 2, where as well as in the embodiment according to the Fig. 1 the charged electrode 30 is pivoted and by a part of its circumference it is positioned in the polymer solution 2, which is in the container 1 and its circulation and the level in the container 1 is maintained by flowing of the polymer solution 2 through the inlet 11 and the outlet 12. Against the free part of the circumference of the pivoted charged electrode 30, there is the counter electrode 40 positioned composed of a system of wires or rods connected to earth (grounded) or by a well-known not represented manner connected to a source of DC voltage of opposite polarity than the charged electrode 30. Outside of the space between the electrodes (30, 40), where the electrostatic field is created and where by electrostatic spinning the nanofibres 20 from the polymer solution 2 are produced, there is positioned a conveyor 71 of nanofibres pervious to air, which form the device 7 for nanofibres storage behind which is arranged the vacuum chamber 5 connected to the vacuum source 6.

The nanofibres 20 directing due to the action of electric field from the charged electrode 30 to the counter electrode 40 are by the action of air stream sucked into the vacuum chamber 5 deflected from their course and are drift onto the conveyor 71 pervious to air, onto which surface they are stored in a layer, which is by the motion of the conveyor 71 carried out of the device and consequently by an appropriate not represented manner processed, conditioned or stored. For the aim to increase the amount of air in the space between the electrodes 30, 40 is the device fitted with the inlet 91

of auxiliary drying air 9, which enters the device casing in the direction to the conveyor 71 pervious to air, which further promotes deflecting the nanofibres 20 from the course to the counter electrode 40 to the direction to the conveyor 71 pervious to air.

5 Also in this embodiment there is a possibility of various modifications in arrangement and shape of the counter electrodes. There is also possibility to insert in front of the conveyor 71 pervious to air a backing fabric or another plane supporting material 72 and the layer of the nanofibres 20 can be stored onto this plane supporting material 72.

10 In the Fig. 3 is described an embodiment of the device consisting of pivoted charged electrode 30 immersed by bottom part of its circumference into the polymer solution 2. Against the free part of the circumference of the pivoted charged electrode 30, there is positioned the counter electrode 40 composed of a system of rods parallel to the axis of rotation of the charged
15 electrode 30 and through the space between the electrodes 30, 40 is conveyed the plane supporting material 72 of the nanofibres using conveyance 41 composed of stretching elements 42.

The charged electrode 30 is composed of a body able to rotate, for example a cylinder, quadrangular or multiangular prism and the like, while it
20 is advantageous if the axis of rotation is at the same time the axis of symmetry of the used body. The cylinder 3 is on the circumference fitted with lugs 31 and/or recesses 32. Examples of shapes of the cylinder surface appropriate for the charged electrode are described in the Fig. 5a to 5e, while these shapes do not limit all possible embodiments but serve only as an
25 example. In up to now described embodiments, there is created a steady electric field between the electrodes. The device is possible to be fit with means for creating an intermittent electric field if it is necessary for creating or storage of the nanofibres 20 layer.

Specific examples are described below.

Example of embodiment 1

The polymer solution 2 container 1 of the device according to the Fig. 1 is being filled with 12% aqueous polyvinyl alcohol solution with 88 % degree of hydrolysis of a molecular weight $M_w = 85.000$, containing 5 mole per cent citric acid as a crosslinking agent referred to structural units of the polymer. The viscosity of the solution is 230 mPa.s at 20 °C, specific electric conductivity 31 mS/cm and surface tension 38 mN/m. The polymer solution 2 flows into the container 1 through an inlet 11 and flows off through an outlet 12 while the level height of the polymer solution 2 in the container 1 is maintained using the position of the outlet 12. The charged electrode 30 consists of a cylinder 3 of 30 mm in diameter in the embodiment according to the Fig. 5c and it is rotating clockwise in 2,5 RPM. The cylinder 3 is connected to +40 kV DC voltage source. The device is manufactured according the Fig. 1 and throughout it is led a backing fabric forming a plane supporting material 72 of the nanofibres. Owing to the low pressure in the low pressure chamber 6 behind the counter electrode 40 pervious to air, the plane material abuts to the counter electrode 40, which forms this way the plane material conveyance. The surface of the rotating cylinder 3 draws the polymer solution 2 out of the container 1 and owing to the electric field between the electrodes 30, 40 it forms Taylor cones and the nanofibres 2 in diameters 50 to 200 nanometers. The nanofibres 20 are drift away to the counter electrode 40 and they are stored on the running backing fabric, where they form a layer of thickness that can be controlled by the movement speed of the backing fabric. Into the space between the electrodes is an auxiliary drying air 9 of the temperature of 50 °C supplied. The layer of nanofibres is produced in the amount of 1,5 g/min for one meter length of rotating cylinder 3.

Example of embodiment 2

The polymer solution 2 container 1 of the device according to the Fig. 2 is being filled with 10% aqueous polyvinyl alcohol solution with 98 % degree of hydrolysis of a molecular weight $M_w = 120.000$, containing 5 mole

per cent citric acid as a crosslinking agent referred to structural units of the polymer. The viscosity of the solution is 260 mPa.s at 20 °C, its specific electric conductivity has been adjusted by an addition of a small amount of aqueous NaCl solution to 25 mS/cm and the surface tension has been

5 adjusted by addition of 0,25 % nonionogene surface active agent to 36 mN/m. The polymer solution 2 flows into the container 1 through an inlet 11 and flows off through an outlet 12, where its position determines the level height of the polymer solution 2 in the container 1. The cylinder 3 presenting the charged electrode is 50 mm in diameter and has a smooth surface

10 described in the Fig. 5a. The cylinder 3 is connected to +40 kV DC voltage source and the wire counter electrode 40 to negative 5 kV DC voltage source. In the space between the charged electrode 30 and the counter electrode 40 are produced nanofibres 20 in a diameter of 50 to 200 nanometers, which are by the air sucked from the space between the

15 electrodes 30, 40 into the vacuum chamber 5 and using the auxiliary drying air 9 drift to the surface of the conveyor 71 pervious to air, where they are stored in a fibre layer in the amount of 1,8 g/min for one meter length of rotating cylinder.

20 **Industrial applicability**

A method and a device according to the invention are applicable for production of layers of nanofibres in diameters from 50 to 200 nanometers. These layers can be used for filtration, as battery separators, for production of special composites, for construction of sensors with extremely low time

25 constant, for production of protective clothes, in medicine and other fields.

13
PATENT CLAIMS

1. A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning in an electric field created by a potential difference
5 between a charged electrode and a counter electrode, characterized by that the polymer solution (2) is supplied into the electric field for spinning using the surface of the rotating charged electrode (30), while on a part of the circumference of the charged electrode (30) near to the counter electrode (40) is a spinning surface (31) created, by which is a high spinning
10 capacity reached.

2. A method as claimed in Claim 1, characterized by that the nanofibres (8) produced by the action of electrostatic field from the conducting polymer solution (2) on a spinning surface (31) of the charged electrode (30) are by the electric field drift away to the counter electrode (40)
15 and before it they are laid down onto a device (7) for nanofibres storage and form a layer on it.

3. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized by that an air stream acts on nanofibres (8) in the space between the charged electrode (30) and the counter electrode (40), which promotes the
20 nanofibres (8) to drift away of the charged electrode (30).

4. A method as claimed in Claim 3, characterized by that the nanofibres (8) are by an air stream drift away towards the counter electrode (40) before which they lay down onto the device (7) for nanofibres storage and form a layer on it.

25 5. A method as claimed in Claim 4, characterized by that the air stream is produced by sucking of the air from the space between the electrodes (30, 40) into the space behind the counter electrode (40).

6. A method as claimed in Claim 3, characterized by that the nanofibres are by the air stream deflected from their course towards the
30 counter electrode (40) and are led to the device (7) for nanofibres storage pervious to air, onto which surface they are stored in a layer in a space out of

reach of the electric field between the electrodes (30, 40) where they were produced.

7. A method as claimed in Claim 6, characterized by that the air stream is produced by sucking of the air from the space between the electrodes (30, 40) into the space behind the device (7) for nanofibres storage pervious to air .

8. A method as claimed in any of Claims 4, 5, 6 or 7, characterized by that into the space where the nanofibres are drift away is an auxiliary drying air (9) supplied.

9. A method as claimed in Claim (8), characterized by that at least a part of the auxiliary drying air (9) is drawn off the space in front of the device (7) for nanofibres storage pervious to air, without passing through this device (7).

10. A method as claimed in any of Claims 3 to 9, characterized by that at least an auxiliary drying air (9) is heated up before entering the space where the nanofibres (8) are drift away.

11. A method for carrying out the method as claimed in Claims 1 to 10 comprising the charged electrode and the counter electrode with a different potential between which an electric field is formed, characterized by that the charged electrode (30) is pivoted and by a part of its circumference it is immersed in the polymer solution (2), while against the free part of the circumference of the charged electrode (30), there is the counter electrode (40) positioned.

12. A method as claimed in Claim 11, characterized by that the counter electrode (40) surrounds the free parts of the circumference of the charged electrode (30) along its entire length.

13. A device as claimed in Claim 11 or 12, characterized by that between both electrodes (30, 40) is situated the device (7) for nanofibres storage.

14. A device as claimed in Claim 13, characterized by that the device (7) for nanofibres storage is pervious to air, while the space behind this device (7) is connected to the vacuum source (6) serving to create an air stream directing out of the space between the electrodes (30, 40) towards this device (7).

15. A device as claimed in Claim 14, characterized by that the vacuum source (6) is connected with the space behind the counter electrode (40) pervious to air.

16. A device as claimed in Claim 11, characterized by that outside of the space between the electrodes (30, 40) is positioned the device (7) for nanofibres storage pervious to air, while the space behind this device (7) is connected to the vacuum source (6) serving to create an air stream directing towards this device (7).

17. A device as claimed in any of Claims 12 to 16, characterized by that the device (7) for nanofibres storage is composed of a conveyor (71) pervious to air.

18. A device as claimed in any of Claims 12 to 16, characterized by that the device (7) for nanofibres storage is composed of a plane supporting material of the nanofibres (72).

19. A device as claimed in Claim 18, characterized by that the plane supporting material (72) is positioned on a conveyance (41).

20. A device as claimed in Claim 12 and 19, characterized by that the conveyance (41) is composed of a counter electrode (40).

21. A device as claimed in Claim 19, characterized by that the conveyance (41) is composed of stretching elements (42) of plane supporting material (72) of the nanofibres.

22. A device as claimed in any of Claims 14 to 21, characterized by that into the space between the electrodes (30, 40) leads an inlet (90) of auxiliary drying air (9).

23. A device as claimed in Claim 22, characterized by that in the inlet (90) of auxiliary drying air (9), there is positioned an air heating device (91).

5 24. A device as claimed in Claim 23 or 24, characterized by that at least a part of air is drawn off the space in front of the device (7) for nanofibres storage without passing through this device (7).

25. A device as claimed in any of Claims 11 to 24, characterized by that the charged electrode (30) is composed of an axially symmetric body, where the axis is at the same time an axis of rotation.

10 26. A device as claimed in Claim 25, characterized by that the charged electrode (30) is composed of a roll (3).

27. A device as claimed in Claim 26, characterized by that the roll (3) is on its circumference fitted with lugs (31) and/or recesses (32).

15 28. A method as claimed in any of Claims 1 to 27, characterized by that the polymer solution (2) is composed of a water solution

Abstract of the invention

Title of the invention: **A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method**

5

The invention relates to a method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning in an electric field created by a potential difference between a charged electrode and a counter electrode.

10 The polymer solution (2) is for spinning supplied into the electric field using the surface of the rotating charged electrode (30), while on a part of the circumference of the charged electrode (30) near to the counter electrode (40) is a spinning surface created, by which is a high spinning capacity reached. Further the invention relates to a device for carrying out the method,

15 where the charged electrode (30) is pivoted and by its (bottom) part of its circumference it is immersed in the polymer solution (2), while against the free part of the circumference of the charged electrode (30) is positioned the counter electrode (40).

20

List of reference marks

	1	polymer solution container
	11	polymer solution inlet
	12	polymer solution outlet
5	2	polymer solution
	20	nanofiber
	3	roll
	31	lugs
	32	recess
10	30	charged electrode
	40	counter electrode
	400	counter electrode rod
	41	conveyance
	410	auxiliary rods
15	42	stretching elements
	5	vacuum chamber
	6	vacuum source
	7	means for nanofibres storage
	71	conveyor
20	72	plane supporting material of the nanofibres
	81	unreeling device
	82	reeling device
	9	auxiliary drying air
	90	auxiliary drying air supply

As a translator of German and English, appointed by Ruling No. 524/92 of 20. May 1992 of the Regional Court of Brno, I hereby confirm that the wording of the translation is in accordance with the text of the enclosed document. The translator's transaction has been filed under the respective serial number ^{377/04} in the translator's book.

Brno on 20 October 2004



Handwritten signature